

1 / 1 OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001302943 A**(43) Date of publication of application: **31.10.2001**(51) Int. Cl. **C09C 3/08**

C01B 13/14, C01F 7/02, C01F 17/00, C07F 7/18, C08G 77/22,
C08G 77/28, C08K 5/10, C08L 83/08
// C09D 4/00

(21) Application number: **2000120102**(22) Date of filing: **20.04.2000**(71) Applicant: **JSR CORP****NIPPON TOKUSHU COATING KK**(72) Inventor: **YAMAGUCHI KEIICHI****YASHIRO TAKAO****NISHIWAKI ISAO****UKAJI TAKASHI**

(54) **REACTIVE PARTICLE, CURABLE
COMPOSITION CONTAINING THE SAME, AND
CURED ITEM OBTAINED THEREFROM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide reactive particles which are used for preparing a curable composition which is excellent in applicability and can form a coating film (a cured film) excellent in hardness, scratch resistance, abrasion resistance, low curling properties, adhesiveness, clarity, chemical resistance, and surface appearance, especially in hard-

ness, scratch resistance, low curling properties, and adhesiveness; a curable composition containing the particles; and a cured item thereof.

SOLUTION: The reactive particles are prepared by bonding (b-1) an organic compound having a free-radical-generating group and a hydrolyzable group to (a) oxide particles of at least one element selected from the group consisting of silicon, aluminum, zirconium, titanium, zinc, germanium, indium, tin, antimony, and cerium.

COPYRIGHT: (C)2001, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-302943

(P2001-302943A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 C 3/08		C 0 9 C 3/08	4 G 0 4 2
C 0 1 B 13/14		C 0 1 B 13/14	A 4 G 0 7 6
C 0 1 F 7/02		C 0 1 F 7/02	E 4 H 0 4 9
17/00		17/00	A 4 J 0 0 2
C 0 7 F 7/18		C 0 7 F 7/18	Q 4 J 0 3 5
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-120102(P2000-120102)

(22) 出願日 平成12年4月20日 (2000. 4. 20)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) 出願人 592109732

日本特殊コーティング株式会社

茨城県新治郡新治村大字沢辺57番地1

(72) 発明者 山口 佳一

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ
スアール株式会社内

(74) 代理人 100098213

弁理士 樋口 武

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応性粒子、それを含む硬化性組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】優れた塗工性を有し、かつ各種基材の表面に、硬度、耐擦傷性、耐摩耗性、低カール性、密着性、透明性、耐薬品性及び塗膜面の外観のいずれにも優れた、特に、硬度、耐擦傷性、低カール性、及び密着性に優れた塗膜（硬化膜）を形成し得る硬化性組成物に用いられる反応性粒子、その粒子を含有する硬化性組成物及びその硬化物を提供する。

【解決手段】 (a) ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物粒子に、(b-1) 分子内にラジカル発生基及び加水分解性基を有する有機化合物を結合させてなることを特徴とする反応性粒子。

【特許請求の範囲】

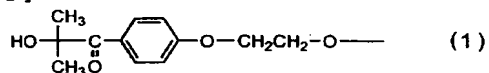
【請求項1】(a) ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物粒子に、(b-1) 分子内にラジカル発生基及び加水分解性基を有する有機化合物を結合させてなることを特徴とする反応性粒子。

【請求項2】前記(a)成分の酸化物粒子に、前記(b-1)成分の有機化合物に加えて、(b-2)分子内にラジカル重合性不飽和基及び加水分解性基を有する有機化合物を結合させてなる請求項1に記載の反応性粒子。

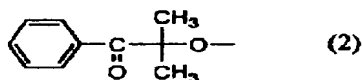
【請求項3】前記(b-1)成分の有機化合物が、シラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物である請求項1又は2に記載の反応性粒子。

【請求項4】前記(b-1)成分の有機化合物が、下記式(1)及び(2)又はそのいずれかの式に示す1価の有機基を有する化合物である請求項1～3のいずれかに記載の反応性粒子。

【化1】



【化2】



【請求項5】前記(b-2)成分の有機化合物が、シラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物である請求項2～4のいずれかに記載の反応性粒子。

【請求項6】前記(b-2)成分の有機化合物が、 $[-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-]$ 基を含み、さらに、 $[-\text{O}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-]$ 基及び $[-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-]$ 基の少なくとも1を有するものである請求項2～5のいずれかに記載の反応性粒子。

【請求項7】硬化性組成物の全固形分100重量%中に、請求項1～6のいずれかに記載の反応性粒子(反応性粒子(A))5～80重量%、及び(B)分子内に2以上の重合性不飽和基を有する化合物20～95重量%を含有してなる硬化性組成物。

【請求項8】硬化性組成物の全固形分100重量%中に、請求項1～6のいずれかに記載の反応性粒子(反応性粒子(A))と、前記(a)成分の酸化物粒子に前記(b-2)成分の有機化合物を結合させてなる架橋性粒子(架橋性粒子(C))との混合物5～80重量%、及び(B)分子内に2以上の重合性不飽和基を有する化合物20～95重量%を含有してなる硬化性組成物。

【請求項9】請求項7又は8に記載の硬化性組成物を硬

化させてなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、反応性粒子、それを含む硬化性組成物及びその硬化物に関する。さらに詳しくは、優れた塗工性を有し、かつ各種基材〔例えば、プラスチック(ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ノルボルネン系樹脂等)、金属、木材、紙、ガラス、スレート等〕の表面に、硬度、耐擦傷性、耐摩耗性、低カール性、密着性及び耐薬品性に優れた、特に、硬度、耐擦傷性、低カール性、及び密着性に優れた塗膜(硬化膜)を形成し得る硬化性組成物に用いられる反応性粒子、その粒子を含有する硬化性組成物及びその硬化物に関する。本発明の反応性粒子を含有する硬化性組成物及びその硬化物は、例えば、プラスチック光学部品、タッチパネル、フィルム型液晶素子、プラスチック容器、建築内装材としての床材、壁材、人工大理石等の傷付き(擦傷)防止や汚染防止のためのハードコーティング材;各種基材の接着剤、シーリング材;印刷インクのバインダー材等として好適に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】近年、各種基材表面の、傷付き(擦傷)防止、汚染防止及び反射防止等のためのハードコーティング材;各種基材の接着剤、シーリング材;印刷インクのバインダー材として、優れた塗工性を有し、かつ各種基材の表面に、硬度、耐擦傷性、耐摩耗性、低カール性、密着性、透明性、耐薬品性及び塗膜面の外観のいずれにも優れた硬化膜を形成し得る硬化性組成物が要請されている。

【0003】このような要請を満たすため、種々の組成物が提案されているが、硬化性組成物として優れた塗工性を有し、また硬化膜とした場合に、硬度、耐擦傷性、耐摩耗性、低カール性、密着性及び耐薬品性の全てに優れるという特性を備えたものはまだ得られていないのが現状である。例えば、特公昭62-21815号公報には、コロイダルシリカの表面をメタクリロキシシランで修飾した粒子とアクリレートとの組成物を、放射線

(光)硬化型のコーティング材料として用いることが提案されている。この種の放射線硬化型の組成物は、優れた塗工性を有すること等から、最近多用されるようになって来ている。しかし、このような組成物を硬化させるためには、通常、低分子量の重合開始剤を用いる必要があり、硬化物とした場合、その中に重合開始剤が残存してしまい、硬度、耐擦傷性、耐摩耗性等の特性に悪影響を与えるという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の問題

に鑑みてなされたものであり、優れた塗工性を有し、かつ各種基材の表面に、硬度、耐擦傷性、耐摩耗性、低カール性、密着性、透明性、耐薬品性及び塗膜面の外観のいずれにも優れた、特に、硬度、耐擦傷性、低カール性、及び密着性に優れた塗膜（硬化膜）を形成し得る硬化性組成物に用いられる反応性粒子、その粒子を含有する硬化性組成物及びその硬化物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成するため、鋭意研究した結果、(a) 特定の元素の酸化物粒子に、(b-1) 分子内にラジカル発生基及び加水分解性基を有する有機化合物を結合させてなる反応性粒子によって、上記諸特性を全て満足し得る硬化性組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、以下の反応性粒子、その粒子を含有する硬化性組成物及びその硬化物を提供するものである。

【0006】[1] (a) ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物粒子に、(b-1) 分子内にラジカル発生基及び加水分解性基を有する有機化合物を結合させてなることを特徴とする反応性粒子。

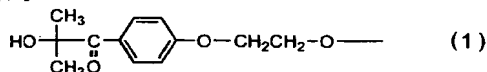
【0007】[2] 前記(a)成分の酸化物粒子に、前記(b-1)成分の有機化合物に加えて、(b-2)分子内にラジカル重合性不飽和基及び加水分解性基を有する有機化合物を結合させてなる前記[1]に記載の反応性粒子。

【0008】[3] 前記(b-1)成分の有機化合物が、シラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物である前記[1]又は[2]に記載の反応性粒子。

【0009】[4] 前記(b-1)成分の有機化合物が、下記式(1)及び(2)又はそのいずれかの式に示す1価の有機基を有する化合物である前記[1]～[3]のいずれかに記載の反応性粒子。

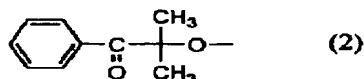
【0010】

【化3】



【0011】

【化4】



【0012】[5] 前記(b-2)成分の有機化合物が、シラノール基を有する化合物又は加水分解によって

シラノール基を生成する化合物である前記[2]～[4]のいずれかに記載の反応性粒子。

【0013】[6] 前記(b-2)成分の有機化合物が、 $[-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-]$ 基を含み、さらに、 $[-\text{O}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-]$ 基及び $[-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-]$ 基の少なくとも1を有するものである前記[2]～[5]のいずれかに記載の反応性粒子。

【0014】[7] 硬化性組成物の全固形分100重量%中に、前記[1]～[6]のいずれかに記載の反応性粒子(反応性粒子(A))5～80重量%、及び(B)分子内に2以上の重合性不飽和基を有する化合物20～95重量%を含有してなる硬化性組成物。

【0015】[8] 硬化性組成物の全固形分100重量%中に、前記[1]～[6]のいずれかに記載の反応性粒子(反応性粒子(A))と、前記(a)成分の酸化物粒子に前記(b-2)成分の有機化合物を結合させてなる架橋性粒子(架橋性粒子(C))との混合物5～80重量%、及び(B)分子内に2以上の重合性不飽和基を有する化合物20～95重量%を含有してなる硬化性組成物。

【0016】[9] 前記[7]又は[8]に記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の反応性粒子(以下、「反応性粒子(A)」ということがある)、その粒子を含有する硬化性組成物及びその硬化物の実施の形態を具体的に説明する。

1. 反応性粒子(A)

本発明の反応性粒子(A)は、(a) ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物粒子(以下、「酸化物粒子(a)」又は「(a)成分」ということがある)に、(b-1)分子内にラジカル発生基及び加水分解性基を有する有機化合物(以下、「有機化合物(b-1)」又は「(b-1)成分」ということがある)、及び必要に応じて(b-2)分子内にラジカル重合性不飽和基及び加水分解性基を有する有機化合物(以下、「有機化合物(b-2)」又は「(b-2)成分」ということがある)を結合させてなることを特徴とする。以下、各構成要素ごとに具体的に説明する。

【0018】(1) 酸化物粒子(a)

本発明に用いられる酸化物粒子(a)は、得られる硬化性組成物の硬化被膜の無色性の観点から、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物粒子である。

【0019】これらの酸化物粒子(a)としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン、酸化

亜鉛、酸化ゲルマニウム、酸化インジウム、酸化スズ、インジウムスズ酸化物（ITO）、酸化アンチモン、酸化セリウム等の粒子を挙げることができる。中でも、高硬度の観点から、シリカ、アルミナ、ジルコニア及び酸化アンチモンの粒子が好ましい。これらは1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。さらに、酸化物粒子（a）は、粉体状又は溶剤分散ゾルであることが好ましい。溶剤分散ゾルである場合、他の成分との相溶性、分散性の観点から、分散媒は、有機溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類を挙げることができる。中でも、メタノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレンが好ましい。

【0020】酸化物粒子（a）の数平均粒子径は、0.001μm～2μmが好ましく、0.001μm～0.2μmがさらに好ましく、0.001μm～0.1μmが特に好ましい。数平均粒子径が2μmを越えると、硬化物としたときの透明性が低下したり、被膜としたときの表面状態が悪化する傾向がある。また、粒子の分散性を改良するために各種の界面活性剤やアミン類を添加してもよい。

【0021】ケイ素酸化物粒子（例えば、シリカ粒子）として市販されている商品としては、例えば、コロイダルシリカとして、日産化学工業（株）製 商品名：メタノールシリカゾル、IPA-ST、MEK-ST、NB-A-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-U、P、ST-OUP、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL等を挙げることができる。また粉体シリカとしては、日本アエロジル（株）製 商品名：アエロジル130、アエロジル300、アエロジル380、アエロジルTT600、アエロジルOX50、旭硝子（株）製 商品名：シルデックスH31、H32、H51、H52、H121、H122、日本シリカ工業（株）製 商品名：E220A、E220、富士シリシア（株）製 商品名：SYLYSIA470、日本板硝子（株）製商品名：SGフレーク等を挙げることができる。

【0022】また、アルミナの水分散品としては、日産

化学工業（株）製 商品名：アルミナゾル-100、-200、-520；アルミナのイソプロパノール分散品としては、住友大阪セメント（株）製 商品名：AS-150I；アルミナのトルエン分散品としては、住友大阪セメント（株）製 商品名：AS-150T；ジルコニアのトルエン分散品としては、住友大阪セメント

（株）製 商品名：HXU-110JC；アンチモン酸亜鉛粉末の水分散品としては、日産化学工業（株）製 商品名：セルナックス；アルミナ、酸化チタン、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛等の粉末及び溶剤分散品としては、シーアイ化成（株）製 商品名：ナノテック；アンチモンドープ酸化スズの水分散ゾルとしては、石原産業（株）製 商品名：SN-100D；ITO粉末としては、三菱マテリアル（株）製の製品；酸化セリウム水分散液としては、多木化学（株）製 商品名：ニードラル等を挙げることができる。

【0023】酸化物粒子（a）の形状は球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状、又は不定形状であり、好ましくは、球状である。酸化物粒子（a）の比表面積（窒素を用いたBET比表面積測定法による）は、好ましくは、10～1000m²/gであり、さらに好ましくは、100～500m²/gである。これら酸化物粒子（a）の使用形態は、乾燥状態の粉末、又は水もしくは有機溶剤で分散した状態で用いることができる。例えば、上記の酸化物の溶剤分散ゾルとして当業界に知られている微粒子状の酸化物粒子の分散液を直接用いることができる。特に、硬化物に優れた透明性を要求する用途においては酸化物の溶剤分散ゾルの利用が好ましい。

【0024】（2）有機化合物（b-1）

本発明に用いられる有機化合物（b-1）は、分子内にラジカル発生基及び加水分解性基を有する有機化合物であり、この有機化合物（b-1）は、分子内にシラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物であることが好ましい。

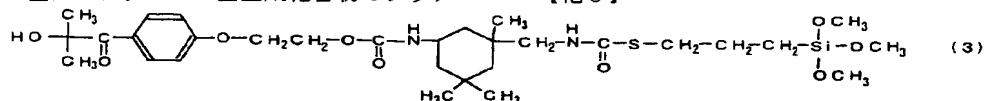
【0025】①ラジカル発生基

有機化合物（b-1）に含まれるラジカル発生基としては特に制限はないが、例えば、前記（1）及び（2）又はそのいずれかの式に示す1価の有機基等を挙げることができる。これらの有機基は、例えば、放射線によりラジカルを発生する。このラジカル発生基を有することにより、本発明の反応性粒子を含有した組成物では、低分子量の重合開始剤を用いなくとも硬化物を得ることができる。

【0026】②加水分解性基

有機化合物（b-1）に含まれる加水分解性基としては特に制限はないが、例えば、シラノール基、又は加水分解によってシラノール基を生成する基等を挙げることができる。有機化合物（b-1）は、分子内にシラノール基を有する化合物（以下、「シラノール基含有化合物」ということがある）又は加水分解によってシラノール基

を生成する化合物（以下、「シラノール基生成化合物」ということがある）であることが好ましい。このようなシラノール基生成化合物としては、ケイ素原子にアルコキシ基、アリールオキシ基、アセトキシ基、アミノ基、ハロゲン原子等が結合した化合物を挙げることができるが、ケイ素原子にアルコキシ基又はアリールオキシ基が結合した化合物、すなわち、アルコキシシリル基含有化合物又はアリールオキシシリル基含有化合物が好ましい。シラノール基又はシラノール基生成化合物のシラノ *

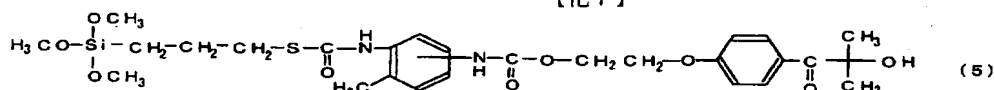


【0029】

【化6】

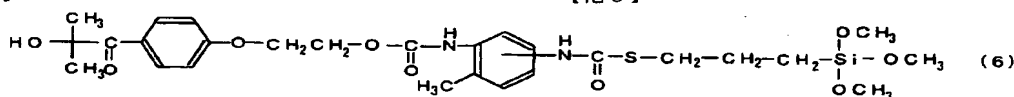
【0030】

【化7】



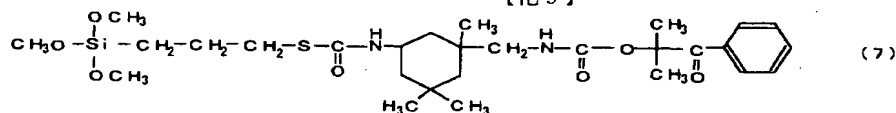
【0031】

【化8】



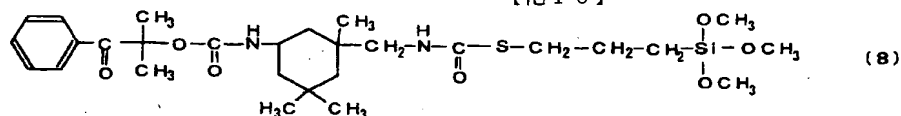
【0032】

【化9】



【0033】

【化10】



【0034】酸化物粒子（a）への有機化合物（b-1）の結合量は、反応性粒子（A）（酸化物粒子（a）、有機化合物（b-1）及び（b-2）の合計）を100重量%として、好ましくは、0.01重量%以上であり、さらに好ましくは、0.1重量%以上、特に好ましくは、1重量%以上である。酸化物粒子（a）に結合した有機化合物（b-1）の結合量が0.01重量%未満であると、得られる硬化物の硬度、透明性が不十分となることがある。なお、ここで結合量とは、本発明の反応性粒子の乾燥粉体を空气中で完全に燃焼させた場合の重量減少%の恒量値として、110から800℃までの熱重量分析により求めることができる量を意味す

*ール基生成部位は、縮合反応又は加水分解に続いて生じる縮合反応によって、酸化物粒子（a）と結合する構成単位である。

【0027】③好ましい態様

有機化合物（b-1）の好ましい例としては、例えば、前記式（3）～（8）に示す化合物等を挙げることができる。

【0028】

【化5】

る。また、反応性粒子（A）製造時の原料中の酸化物粒子（a）の配合割合は、好ましくは、5～99重量%であり、さらに好ましくは、10～98重量%である。

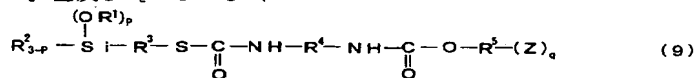
【0035】（3）有機化合物（b-2）

本発明において必要に応じて用いられる有機化合物（b-2）は、分子内に、ラジカル重合性不飽和基を含む化合物であり、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基を含み、さらに、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 基及び $[-S-C(=O)-NH-]$ 基の少なくとも1を含むものであることが好ましい。また、この有機化合物（b-2）は、分子内にシラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物であることが好

ましい。

【0036】①ラジカル重合性不飽和基

有機化合物(b-2)に含まれるラジカル重合性不飽和基としては特に制限はないが、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、プロペニル基、ブタジエニル基、スチリル基、エチニル基、シンナモイル基、マレエート基、アクリルアミド基を好適例として挙げる。このラジカル重合性不飽和基は、活性ラジカル種により付加重合をする構成単位である。有機化合物(b-2)は、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基を含み、さらに、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 基及び $[-S-C(=O)-NH-]$ 基の少なくとも1を含むものが好ましいが、これらの基は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。中でも、熱安定性の観点から、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基と、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 基及び $[-S-C(=$ *



【0040】式(9)中、 R^1 、 R^2 は、同一でも異なってもよいが、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基若しくはアリール基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、フェニル、キシリル基等を挙げる。ここで、 p は、1~3の整数である。

【0041】 $[(R^1O)_pR^2_{3-p}Si-]$ で示される基としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリフェノキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基等を挙げる。このような基のうち、トリメトキシシリル基又はトリエトキシシリル基等が好ましい。 R^3 は、 C_1 から C_{12} の脂肪族又は芳香族構造を有する2価の有機基であり、鎖状、分岐状又は環状の構造を含んでいてもよい。また、 R^4 は、2価の有機基であり、通常、分子量14から1万、好ましくは、分子量76から500の2価の有機基の中から選ばれる。 R^5 は、 $(q+1)$ 価の有機基であり、好ましくは、鎖状、分岐状又は環状の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基の中から選ばれる。 Z は、活性ラジカル種の存在下、分子間架橋反応をする重合性不飽和基を分子中に有する1価の有機基を示す。また、 q は、好ましくは、1~20の整数であり、さらに好ましくは、1~10の整数、特に好ましくは、1~5の整数である。

【0042】本発明で必要に応じて用いられる有機化合物(b-2)の合成は、例えば、特開平9-100111号公報に記載された方法を用いることができる。

【0043】酸化物粒子(a)への有機化合物(b-2)の結合量は、組成物を硬化させた場合に、製膜不良が発生したり、硬度が不十分とならない限り特に制限はない。酸化物粒子(a)への有機化合物(b-1)及び

*O)-NH-]基の少なくとも1つとを併用することが好ましい。これらの基は、分子間において水素結合による適度の凝集力を発生させ、硬化物にした場合、優れた機械的強度、基材との密着性及び耐熱性等の特性を付与せしめるものと考えられる。

【0037】②シラノール基又は加水分解によってシラノール基を生成する基

有機化合物(b-2)は、(b-1)成分と同様にシラノール基含有化合物又はシラノール基生成化合物であることが好ましい。

【0038】③好ましい態様

有機化合物(b-2)の好ましい具体例としては、例えば、下記式(9)に示す化合物を挙げる。【0039】

【化11】

有機化合物(b-2)の総結合量は、反応性粒子(A)(酸化物粒子(a)、有機化合物(b-1)及び有機化合物(b-2)の合計)を100重量%として、好ましくは、0.01重量%以上であり、さらに好ましくは、0.1重量%以上、特に好ましくは、1重量%以上である。酸化物粒子(a)への総結合量が0.01重量%未満であると、組成物を硬化させた場合、硬度、透明性が不十分となることがある。有機化合物(b-1)及び有機化合物(b-2)を併用した反応性粒子(A)の製造は、酸化物粒子(a)と有機化合物(b-1)とを反応させた後、有機化合物(b-2)を反応させる方法、酸化物粒子(a)と有機化合物(b-2)とを反応させた後、有機化合物(b-1)を反応させる方法、又は酸化物粒子(a)と有機化合物(b-1)及び有機化合物(b-2)とを同時に反応させる方法のいずれであってよい。反応性粒子(A)の製造時の有機化合物(b-1)及び有機化合物(b-2)の合計に対する有機化合物(b-2)の配合割合(b-2)/(b-1)+(b-2))は、0.01~0.9が好ましく、0.01~0.8がさらに好ましい。配合割合が、0.9を超えると得られる硬化物の硬度が不十分になることがある。

【0044】II. 硬化性組成物

本発明の硬化性組成物は、全固形分100重量%中に、反応性粒子(A)5~80重量%、及び(B)分子内に2以上の重合性不飽和基を含有してなる化合物(以下、「化合物(B)」ということがある)20~95重量%を含む硬化性組成物(以下、「第1の組成物」ということがある)である。また、本発明の硬化性組成物は、全固形分100重量%中に、反応性粒子(A)と、酸化物粒子(a)に有機化合物(b-2)のみを結合させてな

る反応性粒子（以下、「架橋性粒子（C）」ということがある）との混合物5～80重量%、及び化合物（B）20～95重量%を含有してなる硬化性組成物（以下、「第2の組成物」ということがある）であつてもよい。

【0045】1. 第1の組成物

（1）反応性粒子（A）

第1の組成物に用いられる反応性粒子（A）としては、前述のものをを用いることができる。反応性粒子（A）の第1の組成物中における配合（含有）量は、組成物（反応性粒子（A）及び化合物（B））の全固形分100重量%中に、5～80重量%が好ましく、10～75重量%がさらに好ましい。5重量%未満であると、低カル性に劣ることがあり、80重量%を超えると、成膜性が不十分となることがある。この場合、反応性粒子（A）を構成する酸化物粒子（a）の、組成物の全固形分100重量%中の含有量は、0.25～79重量%であることが好ましい。なお、反応性粒子（A）の量は、前述のように固形分を意味し、反応性粒子（A）が溶剤分散ゾルの形態で用いられるときは、その配合量には溶剤の量を含まない。

【0046】（2）化合物（B）

第1の組成物に用いられる化合物（B）は、分子内に2以上の重合性不飽和基を含有してなる化合物である。化合物（B）は、組成物の成膜性を高めるために好適に用いられる。化合物（B）としては、分子内に重合性不飽和基を2以上含むものであれば特に制限はないが、例えば、（メタ）アクリルエステル類、ビニル化合物類を挙げることができる。この中では、（メタ）アクリルエステル類が好ましい。

【0047】以下、第1の組成物に用いられる化合物

（B）の具体例を列挙する。（メタ）アクリルエステル類としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、グリセリトリ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、エチレングルコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングルコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングルコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングルコールジ（メタ）アクリレート、ビス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、及びこれらの出発アルコール類へのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物のポリ（メタ）アクリ

レート類、分子内に2以上の（メタ）アクリロイル基を有するオリゴエステル（メタ）アクリレート類、オリゴエーテル（メタ）アクリレート類、オリゴウレタン（メタ）アクリレート類、及びオリゴエポキシ（メタ）アクリレート類等を挙げることができる。この中では、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレートが好ましい。

【0048】ビニル化合物類としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等を挙げることができる。

【0049】このような化合物（B）の市販品として

は、例えば、東亜合成（株）製 商品名：アロニックス M-400、M-408、M-450、M-305、M-309、M-310、M-315、M-320、M-350、M-360、M-208、M-210、M-215、M-220、M-225、M-233、M-240、M-245、M-260、M-270、M-1100、M-1200、M-1210、M-1310、M-1600、M-221、M-203、TO-924、TO-1270、TO-1231、TO-595、TO-756、TO-1343、TO-902、TO-904、TO-905、TO-1330、日本化薬（株）製 商品名：カヤラッド D-310、D-330、DPHA、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、SR-295、SR-355、SR-399E、SR-494、SR-9041、SR-368、SR-415、SR-444、SR-454、SR-492、SR-499、SR-502、SR-9020、SR-9035、SR-111、SR-212、SR-213、SR-230、SR-259、SR-268、SR-272、SR-344、SR-349、SR-601、SR-602、SR-610、SR-9003、PET-30、T-1420、GPO-303、TC-120S、HDDA、NPGDA、TPGDA、PEG400DA、MANDA、HX-220、HX-620、R-551、R-712、R-167、R-526、R-551、R-712、R-604、R-684、TMPTA、THE-330、TPA-320、TPA-330、KS-HDDA、KS-TPGDA、KS-TMPTA、共栄社化学（株）製 商品名：ライトアクリレート PE-4A、DPE-6A、DTMP-4A等を挙げることができる。

【0050】第1の組成物に用いられる、化合物（B）の配合量は、組成物〔反応性粒子（A）及び化合物（B）の合計〕の全固形分を100重量%として、20

～95重量%配合することが好ましく、25～80重量%がさらに好ましい。20重量%未満又は95重量%を超えると、硬化物としたときに高硬度のものを得られないことがある。なお、第1の組成物中には、化合物

(B)の外に、必要に応じて、分子内に重合性不飽和基を1つ有する化合物を含有させてもよい。

【0051】(3)ラジカル重合開始剤

第1の組成物は、反応性粒子として、酸化粒子(a)に、分子内にラジカル発生基を有する有機化合物(b-1)を結合させた反応性粒子(A)を用いているため、特別にラジカル重合開始剤を用いなくても、硬度、耐擦傷性等に優れた硬化物を得ることができることに特徴を有するが、必要に応じて少量のラジカル重合開始剤(以下、「ラジカル重合開始剤(D)」ということがある)を配合することを妨げるものではない。このようなラジカル重合開始剤(D)としては、例えば、熱的に活性ラジカル種を発生させる化合物等(熱重合開始剤)、及び放射線(光)照射により活性ラジカル種を発生させる化合物等(放射線(光)重合開始剤)の、汎用されているものを挙げることができる。

【0052】放射線(光)重合開始剤としては、光照射により分解してラジカルを発生して重合を開始せしめるものであれば特に制限はなく、例えば、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン)等を挙げることができる。

【0053】放射線(光)重合開始剤の市販品としては、例えば、チバスペシャルティケミカルズ(株)製

商品名:イルガキュア 184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61、ダロキュア 1116、1173、BASF社製
商品名:ルシリン TPO、UCB社製 商品名:ユベクリル P36、フラテツリ・ランベルティ社製 商品名:エザキュア KIP150、KIP65LT、KIP100F、KT37、KT55、KTO46、KIP75/B等を挙げることができる。

【0054】本発明の組成物を硬化させる場合、必要に応じて光重合開始剤と熱重合開始剤とを併用することができる。好ましい熱重合開始剤としては、例えば、過酸化化物、アゾ化合物を挙げることができ、具体例としては、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。

【0055】(4)組成物の塗布(コーティング)方法
第1の組成物は被覆材や反射防止膜の用途に好適であり、被覆や反射防止の対象となる基材としては、例えば、プラスチック(ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ、メラミン、トリアセチルセルロース、ABS、AS、ノルボルネン系樹脂等)、金属、木材、紙、ガラス、スレート等を挙げることができる。これら基材の形状は板状、フィルム状又は3次元成形体でもよく、コーティング方法は、通常のコーティング方法、例えばディップコート、スプレーコート、フローコート、シャワーコート、ロールコート、スピンコート、刷毛塗り等を挙げることができる。これらコーティングにおける塗膜の厚さは、乾燥、硬化後、通常0.1～400μmであり、好ましくは、1～200μmである。

【0056】第1の組成物は、塗膜の厚さを調節するために、溶剤で希釈して用いることができる。例えば、反射防止膜や被覆材として用いる場合の粘度は、通常0.1～50,000mPa・秒/25℃であり、好ましくは、0.5～10,000mPa・秒/25℃である。

【0057】(5)組成物の硬化方法
第1の組成物は、熱及び/又は放射線(光)によって硬化させることができる。熱による場合、その熱源としては、例えば、電気ヒーター、赤外線ランプ、熱風等を用いることができる。放射線(光)による場合、その線源としては、組成物をコーティング後短時間で硬化させることができるものである限り特に制限はないが、例えば、赤外線の線源として、ランプ、抵抗加熱板、レーザー等を、また可視光線の線源として、日光、ランプ、蛍光灯、レーザー等を、また紫外線の線源として、水銀ランプ、ハライドランプ、レーザー等を、また電子線の線源として、市販されているタングステンフィラメントから発生する熱電子を利用する方式、金属に高電圧パルスを通じて発生させる冷陰極方式及びイオン化したガス状

分子と金属電極との衝突により発生する2次電子を利用する2次電子方式を挙げることができる。また、アルファ線、ベータ線及びガンマ線の線源として、例えば、 C^{60} 等の核分裂物質を挙げることができ、ガンマ線については加速電子を陽極へ衝突させる真空管等を利用することができる。これら放射線は1種単独で又は2種以上を同時に又は一定期間をおいて照射することができる。

【0058】2. 第2の組成物

第2の組成物は、全固形分100重量%中に、反応性粒子(A)と架橋性粒子(C)との混合物5~80重量%、及び化合物(B)20~95重量%を含有してなるものである。第2の組成物は、第1の組成物が反応性粒子として反応性粒子(A)のみを用いるのに対し、反応性粒子として、反応性粒子(A)及び架橋性粒子(C)の混合物を用いること以外は第1の組成物と同様である。架橋性粒子(C)が反応性粒子(A)と異なる点は、反応性粒子(A)が、酸化粒子(a)に、有機化合物(b-1)又は有機化合物(b-1)及び有機化合物(b-2)の両方を結合させたものであるのに対し、架橋性粒子(C)は、酸化粒子(a)に、有機化合物(b-1)は結合させず、有機化合物(b-2)を結合させたものである。この場合、反応性粒子(A)と架橋性粒子(C)の合計に対する反応性粒子(A)の混合割合(A)/(A)+(C)としては、0.1~0.99が好ましく、0.2~0.99がさらに好ましい。0.1未満であると、得られる硬化物の硬度が不十分となることがある。

【0059】111. 硬化物

本発明の硬化物は、前記硬化性組成物を種々の基材、例えば、プラスチック基材にコーティングして硬化させることにより得ることができる。具体的には、組成物をコーティングし、好ましくは、0~200℃で揮発成分を乾燥させた後、上述の、熱及び/又は放射線で硬化処理を行うことにより被覆成形体として得ることができる。熱による場合の好ましい硬化条件は20~150℃であり、10秒~24時間の範囲内で行われる。放射線による場合、紫外線又は電子線を用いることが好ましい。そのような場合、好ましい紫外線の照射光量は0.01~10J/cm²であり、より好ましくは、0.1~2J/cm²である。また、好ましい電子線の照射条件は、加圧電圧は10~300KV、電子密度は0.02~0.30mA/cm²であり、電子線照射量は1~10Mradである。

【0060】本発明の硬化物は、硬度、耐擦傷性、密着性、低カール性に優れた特徴を有しているので、プラスチック光学部品、タッチパネル、フィルム型液晶素子、プラスチック容器、建築内装材としての床材、壁材、人工大理石等の傷付き(擦傷)防止、汚染防止及び反射防止のためのハードコーティング材等として特に好適に用いられる。

【0061】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。なお、以下において、部、%は特に記載しない限り、それぞれ重量部、重量%を示す。また、本発明において「固形分」とは、組成物から溶剤等の揮発成分を除いた部分を意味し、具体的には、組成物を120℃のホットプレート上で1時間乾燥して得られる残渣物(不揮発成分)を意味する。

【0062】有機化合物(b-1)の合成

合成例1

乾燥空气中、イソホロンジイソシアネート34.3部、ジブチルスズジラウレート0.5部からなる溶液に対し、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン30.4部を攪拌しながら20℃で1時間かけて滴下後、60℃で1時間攪拌した。これにトリエチルアミン0.1部を添加し、60℃で1時間攪拌した後の中間体中の残存イソシアネート量を分析したところ、10%であり、反応がほぼ定量的に終了したことを確認した。さらに1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン34.7部を添加後、60℃で3時間加熱攪拌することで有機化合物(b-1-1)を得た。生成物中の残存イソシアネート量を分析したところ、0.1%以下であり、反応がほぼ定量的に終了したことを示した。

【0063】合成例2

乾燥空气中、2,4-トルエンジイソシアネート29.2部、ジブチルスズジラウレート0.1部からなる溶液に対し、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン33.0部を攪拌しながら20℃で1時間かけて滴下後、30℃、60℃でそれぞれ1時間攪拌した。この中間体中の残存イソシアネート量を分析したところ、11.3%であり、反応がほぼ定量的に終了したことを確認した。さらに1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン37.7部を添加後、60℃で3時間加熱攪拌することで有機化合物(b-1-2)を得た。生成物中の残存イソシアネート量を分析したところ、0.1%以下であり、反応がほぼ定量的に終了したことを示した。

【0064】合成例3

乾燥空气中、イソホロンジイソシアネート38.1部、ジブチルスズジラウレート0.1部からなる溶液に対し、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパン-1-オン28.1部を攪拌しながら20℃で1時間かけて滴下後、30℃、60℃でそれぞれ1時間攪拌した。この中間体中の残存イソシアネート量を分析したところ、10.9%であり、反応がほぼ定量的に終了したことを確認した。さらにγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン33.6部、トリエチルアミン0.1部を添加後、60℃で3時間加熱攪拌することで有機化合物

物 (b-1-3) を得た。生成物中の残存イソシアネート量を分析したところ、0.1%以下であり、反応がほぼ定量的に終了したことを示した。

【0065】有機化合物 (b-2) の合成

合成例 4

乾燥空气中、イソホロンジイソシアネート 20.6 部、ジブチルスズジラウレート 0.2 部からなる溶液に対し、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン 7.8 部を攪拌しながら 50℃ で 1 時間かけて滴下後、60℃ で 3 時間攪拌した。これにペンタエリスリトールトリアクリレート 71.4 部を 30℃ で 1 時間かけて滴下後、60℃ で 3 時間加熱攪拌することで有機化合物 (b-2-1) を得た。生成物中の残存イソシアネート量を分析したところ 0.1% 以下であり、反応がほぼ定量的に終了したことを示した。

【0066】反応性粒子 (A) 及び架橋性粒子 (C) の製造

以下、反応性粒子 (A) の製造例を、実施例 1～実施例 6 に、また、架橋性粒子 (C) の製造例を調製例 1 に示し、その結果を表 1 にまとめて示す。

【0067】実施例 1

合成例 1 で合成した有機化合物 (b-1-1) 4.5 部、メチルエチルケトンシリカゾル (a-1) (日産化学工業 (株) 製、商品名: MEK-ST、数平均粒子径 0.022 μ m、シリカ濃度 30%) 95.5 部、イオン交換水 0.5 部の混合液を、60℃ で、3 時間攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル 5.0 部を添加し、さらに 1 時間同一温度で加熱攪拌することで無色透明の反応性粒子 (A) 分散液 (分散液 A-1) を得た。分散液 A-1 をアルミ皿に 2 g 秤量後、120℃ のホットプレート上で 1 時間乾燥、秤量して固形分含量を求めたところ、31% であった。

【0068】実施例 2

合成例 1 で合成した有機化合物 (b-1-1) 2.2 部、前記メチルエチルケトンシリカゾル (a-1) (MEK-ST) 90.4 部、p-メトキシフェノール 0.01 部、及びイオン交換水 0.2 部の混合液を、60℃ で、3 時間攪拌後、さらに合成例 4 で合成した有機化合物 (b-2-1) 7.4 部を添加し、60℃ で、3 時間攪拌した。さらに、オルト蟻酸メチルエステル 2.8 部を添加し、60℃ で、1 時間加熱攪拌することで半透明の反応性粒子 (A) 分散液 (分散液 A-2) を得た。この分散液 A-2 の固形分含量を実施例 1 と同様に求めたところ 36% であった。

【0069】実施例 3

合成例 2 で合成した有機化合物 (b-1-2) 4.5 部、前記メチルエチルケトンシリカゾル (a-1) (MEK-ST) 95.5 部及びイオン交換水 0.5 部の混合液を、60℃ で、3 時間で攪拌した。さらに、オルト

蟻酸メチルエステル 5.0 部を添加し、60℃ で、1 時間加熱攪拌することで半透明の反応性粒子 (A) 分散液 (分散液 A-3) を得た。この分散液 A-3 の固形分含量を実施例 1 と同様に求めたところ 31% であった。

【0070】実施例 4

合成例 3 で合成した有機化合物 (b-1-3) 4.5 部、前記メチルエチルケトンシリカゾル (a-1) (MEK-ST) 95.5 部及びイオン交換水 0.5 部の混合液を、60℃ で、3 時間で攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル 5.0 部を添加し、さらに、60℃ で、1 時間で加熱攪拌することで半透明の反応性粒子 (A) 分散液 (分散液 A-4) を得た。この分散液 A-4 の固形分含量を実施例 1 と同様に求めたところ 31% であった。

【0071】実施例 5

合成例 1 で合成した有機化合物 (b-1-1) 1.5 部、イソプロパノールアルミナゾル (a-2) (住友大阪セメント (株) 製、商品名: AS-150I、数平均粒子径 0.013 μ m、アルミナ濃度 15%) 98.5 部、及びイオン交換水 0.2 部の混合液を 60℃ で、3 時間攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル 4.0 部を添加し、さらに 1 時間同温度で加熱攪拌することで反応性粒子 (A) 分散液 (分散液 A-5) を得た。この分散液 A-5 の固形分含量を実施例 1 と同様に求めたところ 16% であった。

【0072】実施例 6

合成例 1 で合成した有機化合物 (b-1-1) 1.0 部、合成例 4 で合成した有機化合物 (b-2-1) 2.2 部、トルエンジルコニアゾル (a-3) (数平均粒子径 0.01 μ m、ジルコニア濃度 30%) 96.8 部、p-メトキシフェノール 0.01 部、メチルエチルケトン 33.0 部、イオン交換水 0.1 部の混合液を、60℃ で、3 時間攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル 1.2 部とを添加し、さらに 1 時間同一温度で加熱攪拌することで反応性粒子 (A) 分散液 (分散液 A-6) を得た。この分散液 A-6 の固形分含量を実施例 1 と同様に求めたところ 24% であった。

【0073】調製例 1

合成例 4 で合成した有機化合物 (b-2-1) 8.7 部、メチルエチルケトンシリカゾル (a-1) (MEK-ST) 91.3 部、及びイオン交換水 0.1 部の混合液を、80℃ で、3 時間攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル 1.4 部を添加し、さらに 1 時間同一温度で加熱攪拌することで無色透明の架橋性粒子分散液 (分散液 C-1) を得た。この分散液 C-1 をアルミ皿に 2 g 秤量後、120℃ のホットプレート上で 1 時間乾燥後、秤量して固形分含量を実施例 1 と同様に求めたところ 36% であった。

【0074】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	調製例1
反応性粒子(A)又は架橋性粒子(C) 分散液	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	C-1
酸化粒子ゾル(a)							
a-1	95.5	90.4	95.5	95.5	—	—	91.3
a-2	—	—	—	—	98.5	—	—
a-3	—	—	—	—	—	96.8	—
有機化合物(b-1)							
b-1-1	4.5	2.2	—	—	1.5	1.0	—
b-1-2	—	—	4.5	—	—	—	—
b-1-3	—	—	—	4.5	—	—	—
有機化合物(b-2)							
b-2-1	—	7.4	—	—	—	2.2	8.7
イオン交換水	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.1	0.1
メチルエチルケトン	—	—	—	—	—	33.0	—
オルト磷酸メチルエステル	5.0	2.8	5.0	5.0	4.0	1.2	1.4
p-メトキシフェノール	—	0.01	—	—	—	0.01	—
固形分含量(%)	31	36	31	31	16	24	36
固形分中の酸化粒子の割合(%)	86	74	86	86	91	90	76

【0075】表1中の略称の内容を下記に示す。

a-1:メチルエチルケトンシリカゾル(シリカ濃度30%)

a-2:イソプロパノールアルミナゾル(アルミナ濃度15%)

a-3:トルエンジルコニアゾル(ジルコニア濃度30%)

b-1-1:合成例1で合成した有機化合物

b-1-2:合成例2で合成した有機化合物

b-1-3:合成例3で合成した有機化合物

b-2-1:合成例4で合成した有機化合物

【0076】組成物の調製例

以下、本発明の組成物の調製例を実施例7~15、及び比較例1に示す。また、各成分の配合重量比を表2に示す。

【0077】実施例7

実施例1で製造した分散液A-1 155部(反応性粒子48部、分散媒メチルエチルケトン(MEK))、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート26部、ペンタエリスリトールトリアクリレート26部を50℃で1時間攪拌することで均一な溶液の組成物を得た。この調製作業は紫外線を遮蔽した部屋で行った。この組成物の固形分含量を実施例1と同様に求めたところ、48%であった。

【0078】実施例8~15

表2に示す組成に変えたこと以外は実施例7と同様の操作により、実施例8~15の各組成物を得た。

【0079】比較例1

実施例1で用いたメチルエチルケトンシリカゾル(a-1) 177部(酸化粒子53部、分散媒メチルエチル

ケトン(MEK))、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート23.5部、ペンタエリスリトールトリアクリレート23.5部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.5部、及び2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパノン-1 0.5部を50℃で2時間攪拌することで均一な溶液の組成物を得た。この組成物の固形分含量を実施例1と同様に求めたところ、45%であった。

【0080】硬化物の評価

30 本発明の組成物の効果を明らかにするため、上記組成物を用いて塗布、乾燥、光照射して得られた硬化物の評価を行った。以下にその評価方法を示す。また、評価結果を表2に示す。

【0081】1. 塗布、乾燥、硬化条件

表2の実施例7~15及び比較例1で得られた組成物を、基材上にバーコーターを用いて、乾燥膜厚10μmになるように塗布した後、80℃の熱風式乾燥機中で3分間乾燥後、コンベア式水銀ランプを用いて1J/cm²の光量で照射後、25℃で、24時間保管後評価した。

【0082】2. 基材

鉛筆硬度試験においてはガラス板を、また、耐スチールウール擦傷性、密着性評価の評価においては、厚さが188μmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを、カール試験では100μmのPETフィルムをそれぞれ用いた。

【0083】3. 評価法

・鉛筆硬度: JIS K5400に準拠し、ガラス基板上で硬化させた被膜を評価した。

・密着性: JIS K5400における基盤目セロハン

テープ剥離試験に準拠し、1mm角、計100個の基盤目における残膜率(%)で評価した。

・耐スチールウール(SW)擦傷性: テスター産業(株)製 学振型耐摩耗試験機を、500g荷重をかけた#0000スチールウールにて30往復し、試験した塗膜面の傷つき状態を目視にて評価した。傷なしの場合を○、1~10本の傷がある場合を△、10本を超える傷がある場合を×とした。

*

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 1
反応性粒子 (A)										
分散液A-1*	48	48	-	-	-	-	-	-	42	-
分散液A-2*	-	-	53	-	-	-	-	-	-	-
分散液A-3*	-	-	-	48	-	-	-	-	-	-
分散液A-4*	-	-	-	-	48	-	-	-	-	-
分散液A-5*	-	-	-	-	-	61	-	-	-	-
分散液A-6*	-	-	-	-	-	-	76	76	-	-
架橋性粒子 (C)										
分散液C-1*	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-
酸化物粒子										
a-1*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	53
化合物 (B)										
B-1	26	26	23.5	26	26	19.5	14	14	26	23.5
B-2	26	26	23.5	26	26	19.5	10	10	26	23.5
ラジカル重合開始剤 (D)										
D-1	-	0.5	-	-	-	0.3	-	0.5	-	0.5
D-2	-	0.5	-	0.1	0.1	0.1	-	0.5	-	0.5
有機溶剤										
MEK	107	107	94	107	107	-	79	79	104	124
トルエン	-	-	-	-	-	-	162	162	-	-
イソプロパノール	-	-	-	-	-	320	-	-	-	-
合 計	207.0	208.0	194.0	207.1	207.1	442.4	341.0	342.0	204.0	225.0
不揮発成分含量 (%)	48	49	53	48	48	23	29	30	49	45
硬化物物性										
鉛筆硬度	8H	8H	8H	8H	8H	8H	8H	8H	8H	7H
密着性 (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
耐SW擦傷性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
カール (mm)	15	17	15	15	15	12	10	10	10	35

【0085】表2中、反応性粒子(A)における分散液A-1*~分散液A-6*、架橋性粒子(C)における分散液C-1*、及び酸化物粒子a-1*は、それぞれの分散液中の固形分量(重量部)を示す。また、表2中の略称の内容を下記に示す。

a-1: メチルエチルケトンシリカゾル(シリカ濃度30%)

B-1: ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

B-2: ペンタエリスリトールトリアクリレート

D-1: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

*・カール試験: 本発明の組成物を100μm厚さのPET上に前述の塗布、硬化条件で製膜直後、カッターナイフで10cm×10cm片に切り出し、25℃相対湿度50%にて24時間放置後、4つの角の基準面からのそり量(単位mm)の平均値を求めた。

【0084】

【表2】

D-2: 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1

【0086】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によって、優れた塗工性を有し、かつ各種基材の表面に、硬度、耐擦傷性、耐摩耗性、低カール性、密着性及び耐薬品性に優れた、特に、硬度、耐擦傷性、低カール性、及び密着性に優れた塗膜(硬化膜)を形成し得る硬化性組成物に用いられる反応性粒子、その粒子を含有する硬化性組成物及びその硬化物を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FI

テマコード(参考)

C08G 77/22

C08G 77/22

4J037

77/28

77/28

4J038

C08K 5/10

C08K 5/10

C08L 83/08

C08L 83/08

// C09D 4/00

C09D 4/00

(72) 発明者 八代 隆郎
 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ
 スアール株式会社内

(72) 発明者 西脇 功
 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ
 スアール株式会社内

(72) 発明者 宇加地 孝志
 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ
 スアール株式会社内

Fターム(参考) 4G042 DA01 DB28 DC03 DE07 DE14
 4G076 AA02 AA26 AB02 BB08 BF01
 CA18 DA14
 4H049 VN01 VP01 VQ49 VR21 VR22
 VR23 VR41 VR42 VR43 VU12
 VU16 VW02
 4J002 CF24Y CH05Y CP05Y CP07W
 CP09W CP10X CP12X EH076
 EU186 FD140 FD150 FD200
 FD206
 4J035 BA11 CA05U CA051 CA13U
 CA131 CA18U CA182 CA19U
 CA192 CA29M CA291 LB01
 4J037 AA08 AA11 AA18 AA22 AA25
 CB04 CB07 CB08 CB18 CB21
 CB23 DD05 DD06 DD10 FF02
 FF17 FF18 FF25
 4J038 FA041 FA061 FA121 FA171
 FA211 FA212 FA251 FA261
 FA271 FA281 GA02 GA06
 GA08 GA15 HA216 JC32
 JC33 KA03 KA04 KA07 KA08
 KA20 NA01 NA04 NA11 NA12
 NA24 PB04 PB05 PB08 PC02
 PC03 PC08